

PCT/JP 2004/003908

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.04.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-085491
[ST. 10/C]: [JP 2003-085491]

REC'D 24 JUN 2004

WIPO

PCT

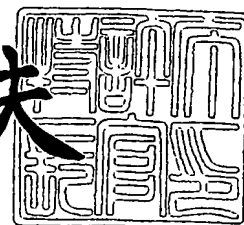
出 願 人
Applicant(s): 日本カーバイド工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3047142

【書類名】 特許願
【整理番号】 MK033P03
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 43/315

【発明者】

【住所又は居所】 富山県 魚津市 新金屋 1 - 9 - 1 1

【氏名】 柿沼 真一

【発明者】

【住所又は居所】 富山県 富山市 北代 2 3 5 - 4 2

【氏名】 三田 真哉

【発明者】

【住所又は居所】 富山県 富山市 手屋 1 丁目 1 0 - 2 6

【氏名】 室谷 昌宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004592

【氏名又は名称】 日本カーバイド工業株式会社

【代表者】 松尾 博之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

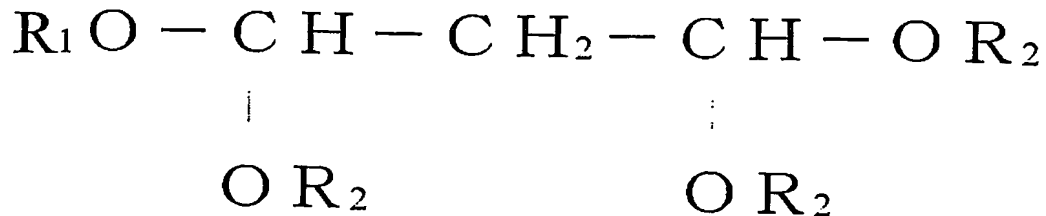
【書類名】 明細書

【発明の名称】 テトラアルコキシプロパン誘導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 を示し、

R_2 は、 CH_3 、 C_2H_5 を示す)

で表されるテトラアルコキシプロパンを合成原料として用いることを特徴とする
テトラアルコキシプロパン誘導体の製造方法。

【請求項 2】 上記テトラアルコキシプロパン誘導体合成原料のテトラアル
コキシプロパンが、テトラメトキシプロパン、テトラエトキシプロパン、トリメ
トキシーモノ (プロポキシ又はブトキシ) プロパン、トリエトキシーモノ (プロ
ポキシ又はブトキシ) プロパン及びその混合物である請求項 1 に記載のテトラア
ルコキシプロパン誘導体の製造方法。

【請求項 3】 テトラアルコキシプロパン誘導体がピリミジン誘導体又はピ
ラゾール誘導体である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 ピリミジン誘導体が 2-アミノピリミジンである請求項 1 又
は 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 ピラゾール誘導体が 1-カルボキシアミジノピラゾールであ
る請求項 1 又は 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、例えば、医農薬中間体であるピラゾール誘導体やピリミジン誘導体等のテトラアルコキシプロパン誘導体の製造方法に関し、更に詳しくは、原料として高反応性を有するテトラメトキシプロパン、テトラエトキシプロパン、トリメトキシーモノ（プロポキシ又はブトキシ）プロパン、トリエトキシーモノ（プロポキシ又はブトキシ）プロパン及びその混合物を骨格形成剤として用いる製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来より、対象、非対称のテトラアルコキシプロパンをピラゾール誘導体やピリミジン誘導体等のテトラアルコキシプロパン誘導体の骨格形成剤に利用する方法は、公知であり、例えば、特許文献1及び特許文献2には、2-アミノピリミジンに代表されるピリミジン誘導体の合成方法が開示されている。又、特許文献3には1-カルボキシアミジノピラゾールに代表されるピラゾール誘導体の合成方法が記載されている。

これらの文献によれば、目的物であるピリミジン誘導体やピラゾール誘導体を1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンや1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンから転化させることで得ている。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、有用な骨格形成剤である1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンや1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンは、例えば、特許文献4に記載があるように、その合成過程においてオルソギ酸アルキル及びそれと対応するビニルエーテルが使用される。又、例えば特許文献5に示されるように、ギ酸アルキル、オキシラン及びギ酸アルキルに対応するビニルエーテルから製造される。

具体的には、1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンを合成するためには、オルソギ酸メチルと対応するメチルビニルエーテルを、1, 1, 3, 3-テトラ

エトキシプロパンを合成するためには、オルソギ酸エチルと対応するエチルビニルエーテルを使用する。又、骨格形成剤として有用な 1, 3, 3-トリエトキシ-1-メチルエーテルや 1, 3, 3-トリメトキシ-1-エチルエーテルの製造に関しても、同様にメチルビニルエーテル或いはエチルビニルエーテルの使用が必須である。

【0004】**【特許文献1】**

特公昭 28-3825 号公報

【特許文献2】

特公昭 29-8421 号公報

【特許文献3】

米国特許第 3, 925, 552 号公報

【特許文献4】

特開昭 57-158735 号公報

【特許文献5】

特開昭 58-96037 号公報

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、例えば、医農薬中間体であるピラゾール誘導体やピリミジン誘導体の原料として有用な高反応性を有する骨格形成剤であるテトラアルコキシプロパンの工業的に利用可能な原料（ビニルエーテル）を使用して合成することを目的に研究を行い、新規化合物である、1, 3, 3-トリアルコキシ-1-プロポキシプロパンの合成原料であるプロポキシビニルエーテルが沸点が比較的高く、工業的に使用可能であること、また、プロポキシビニルエーテルを用いても 1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンや 1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンが合成できること、更にはこれらの混合ビニルエーテルを用いてもピラゾール誘導体やピリミジン誘導体等のテトラアルコキシプロパン誘導体が容易に合成できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について詳しく説明する。

本発明は、テトラアルコキシプロパン誘導体を製造するに際して、その骨格形成剤であるテトラアルコキシプロパンの合成原料であるビニルエーテルを工業的に利用可能なプロポキシビニルエーテル又はブトキシビニルエーテルを用いて、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパン、1, 3, 3-トリメトキシ-1-（プロポキシ又はブトキシ）プロパン、1, 3, 3-トリエトキシ-1-（プロポキシ又はブトキシ）プロパン及びこれらの混合物を製造し、これらのテトラアルコキシプロパンを骨格形成剤としてテトラアルコキシプロパン誘導体の製造に使用する。

【0007】

本発明においては、プロポキシビニルエーテル又はブトキシビニルエーテルとオルソギ酸トリアルキルをルイス酸触媒下に反応させてテトラアルコキシプロパンを生成させる。オルソギ酸エステルとしては、オルソギ酸トリメチル、オルソギ酸トリエチル、オルソギ酸トリ（*n*-又は *i s o*-）プロピル及びオルソギ酸トリ（*n*-又は *i s o*-）ブチル等が使用できるが、オルソギ酸トリメチルの使用が入手の容易さなどの面でより好ましい。その使用量は、ビニルエーテル1モルに対して1～10モル程度である。

【0008】

ルイス酸としては、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテラート、塩化アルミニウム（III）、塩化錫（II）、フッ化水素、塩化第二水銀及び塩化鉄（III）等が使用できるが、安全性、腐食性、操作性の観点から塩化鉄（III）が好ましい。その使用量は、ビニルエーテル100重量部に対して、約0.5～2.0重量部程度である。

反応温度は、例えば、約-30～50℃、反応時間は1～20時間である。

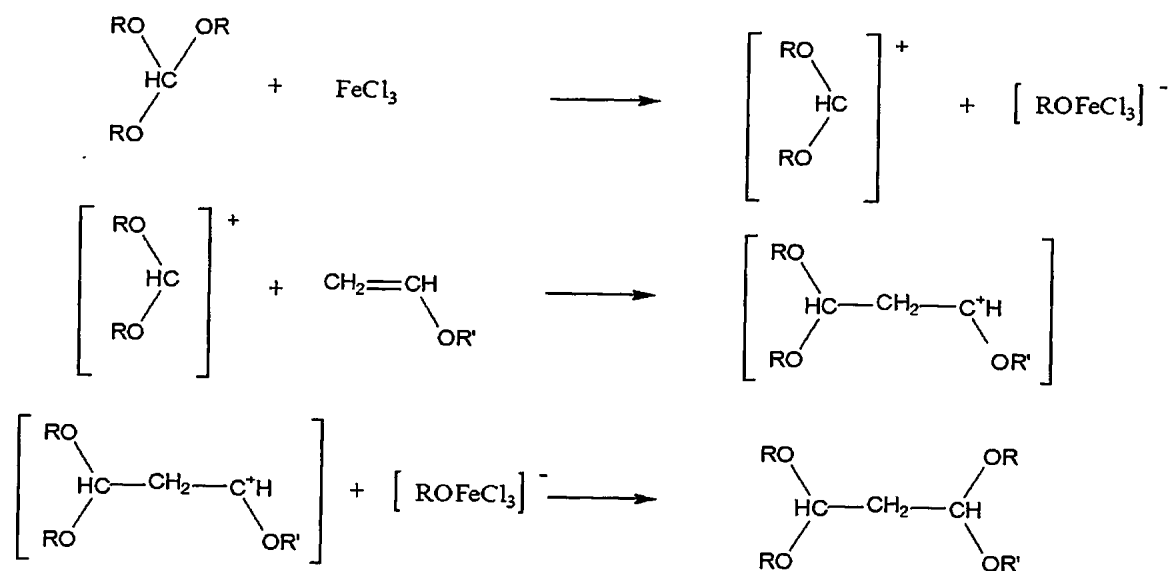
【0009】

本発明におけるテトラアルコキシプロパンの合成原料である1, 3, 3-トリメトキシ-1-（*n*-又は *i s o*-プロポキシ）プロパン、1, 3, 3-トリエトキシ-1-（*n*-又は *i s o*-プロポキシ）プロパンは新規化合物であり、そ

の生成は、次のような反応式に従うものと考えられる。

【0010】

【化2】



【0011】

また、アルコキシ交換反応によって上記非対称体の他に対称なテトラアルコキシプロパンも生成するが、対称体と非対称体の生成比は、原料であるプロポキシビニルエーテルとオルソギ酸トリアルキルのモル比と反応温度を変えることによって任意に調整することができる。例えば、オルソギ酸エステルを大過剰に使用した系では優先的に対称体が生成し、且つ収率の観点からもビニルエーテルを有効に利用することができる。尚、過剰量のオルソギ酸エステルは回収して再利用可能である。

【0012】

本発明においては、製造したテトラアルコキシプロパンに求核体を作用させて目的の化合物を合成する。前記目的物としては、2-アミノピリミジンや1-カルボキシアミジノピラゾール等が挙げられるが、これらの合成原料であるテトラアルコキシプロパンとしては、対称体、非対称体及びこれらの混合物を使用することができる。

【0013】

【実施例】

以下に実施例などを掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

製造例 1

温度計及び攪拌装置を備えた 2000 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル 541.4 g (純度 98%、5.00 mol) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 1.6 g (0.01 mol) を加え、 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ を保ちながら *n*-プロピルビニルエーテル 413.3 g (純度 99%、4.75 mol) を約 5 時間かけて添加した後、攪拌下に室温で 1 夜放置した。その後、反応液に炭酸ナトリウム 10.6 g を加え、吸引濾過した後、減圧蒸留して、濃度 60.2% の 1, 3, 3-トリメトキシ-1- (*n*-プロポキシ) プロパンと濃度 32.5% の 1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンを含む混合物 621.0 g (*n*-プロピルビニルエーテルからの収率 66.8%) を得た。

【0014】

製造例 2

温度計及び攪拌装置を備えた 2000 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル 541.4 g (純度 98%、5.00 mol) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 1.6 g (0.01 mol) を加え、 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ を保ちながら *i*s o-プロピルビニルエーテル 413.3 g (純度 99%、4.75 mol) を約 5 時間かけて添加した後、攪拌下に室温で 1 夜放置した。その後、反応液に炭酸ナトリウム 10.6 g を加え、吸引濾過した後、減圧蒸留して、濃度 62.9% の 1, 3, 3-トリメトキシ-1- (*i*s o-プロポキシ) プロパンと濃度 23.5% の 1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンを含む混合物 607.5 g (*i*s o-プロピルビニルエーテルからの収率 70.0%) を得た。

【0015】

製造例 3

温度計及び攪拌装置を備えた 2000 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル 541.4 g (純度 98%、5.00 mol) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 1.6 g (0.01 mol) を加え、 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ を保ちながら *n*-ブチルビニルエーテル 480.5 g (純度 99%、4.75 mol) を約 5

時間かけて添加した後、攪拌下に室温で1夜放置した。その後、反応液に炭酸ナトリウム10.6gを加え、吸引濾過した後、減圧蒸留して、濃度62.1%の1,3,3-トリメトキシ-1-(n-ブトキシ)プロパンと濃度29.5%の1,1,3,3-テトラメトキシプロパンを含む混合物564.3g(n-ブチルビニルエーテルからの収率57.1%)を得た。

【0016】

製造例4

温度計及び攪拌装置を備えた2000mlの四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル541.4g(純度98%、5.00mol)を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄(III)1.6g(0.01mol)を加え、-5~0℃を保ちながらi s o-ブチルビニルエーテル485.5g(純度98%、4.75mol)を約5時間かけて添加した後、攪拌下に室温で1夜放置した。その後、反応液に炭酸ナトリウム10.6gを加え、吸引濾過した後、減圧蒸留して、濃度58.2%の1,3,3-トリメトキシ-1-(i s o-ブトキシ)プロパンと濃度24.9%の1,1,3,3-テトラメトキシプロパンを含む混合物746.3g(i s o-ブチルビニルエーテルからの収率68.2%)を得た。

【0017】

製造例5

温度計及び攪拌装置を備えた300mlの四つ口フラスコにオルソギ酸トリエチル148.1g(1.0モル)を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄(III)0.3g(0.002mol)を加え、0℃を保ちながらn-プロピルビニルエーテル81.5g(0.95モル)を5時間かけて添加した後、そのまま1時間熟成させた。その後、反応液を減圧蒸留すると、純度39%の1,3,3-トリエトキシ-1-(n-プロポキシ)プロパン165.2g(収率28%)が得られた(114℃、 6.7×10^{-4} Mpa)。

【0018】

製造例6

温度計及び攪拌装置を備えた300mlの四つ口フラスコにオルソギ酸トリエチル148.1g(1.0モル)を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄(III)0

． 3 g (0.002 mol) を加え、 -30°C を保ちながら *i s o* - プロピルビニルエーテル 81.5 g (0.95 モル) を 5 時間かけて添加した後、そのまま 1 時間熟成させた。その後、反応液を減圧蒸留すると、純度 73 % の 1, 3, 3 - トリエトキシ - 1 - (*i s o* - プロポキシ) プロパン 133.2 g (収率 42 %) と 1, 1, 3, 3 - テトラエトキシプロパンが収率 6.5 % で得られた (111°C 、 $6.7 \times 10^{-4} \text{Mpa}$)。

【0019】

製造例 7

温度計及び攪拌装置を備えた 300 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリエチル 148.1 g (1.0 モル) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 0.3 g (0.002 mol) を加え、 0°C を保ちながら *i s o* - プロピルビニルエーテル 81.5 g (0.95 モル) を 5 時間かけて添加した後、そのまま 1 時間熟成させた。その後、反応液を減圧蒸留すると、純度 47 % の 1, 3, 3 - トリエトキシ - 1 - (*i s o* - プロポキシ) プロパン 135.1 g (収率 27 %) と 1, 1, 3, 3 - テトラエトキシプロパンが収率 13.6 % で得られた (111°C 、 $6.7 \times 10^{-4} \text{Mpa}$)。

【0020】

製造例 8

温度計及び攪拌装置を備えた 300 ml の四つ口フラスコにオルソギ酸トリメチル 106.1 g (1.0 モル) を仕込み、攪拌しながら無水塩化鉄 (III) 0.3 g (0.002 mol) を加え、 $20 \sim 32^{\circ}\text{C}$ を保ちながら *s e c* - ブチルビニルエーテル 106.1 g (0.95 モル) を 5 時間かけて添加した後、 40°C に昇温し 2 時間熟成させた。その後、反応液を減圧蒸留すると、純度 35 % の 1, 3, 3 - トリメトキシ - 1 - (*s e c* - ブトキシ) プロパン 21.8 g (収率 3.9 %) が得られた (79°C 、 $6.7 \times 10^{-4} \text{Mpa}$)。

【0021】

実施例 1

2 - アミノピリミジンの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、攪

拌下に濃塩酸 20.8 g (濃度 35.6%、0.20 mol)、グアニジン塩酸塩 23.0 g (純度 99.9%、0.24 mol) を投入した。次に製造例 1 の混合物 39.2 g (純度 92.6%、0.20 mol) を徐々に加えた後、槽内を 65℃迄加熱し、3 時間攪拌を継続した。その後液温を 15℃に保ちながら濃度 32%の水酸化ナトリウム水溶液 39.4 g を加えた。HPLC 分析による反応混合物中の 2-アミノピリミジンの生成率は 72.6%であった。

【0022】

実施例 2

2-アミノピリミジンの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、攪拌下に濃塩酸 20.8 g (濃度 35.6%、0.20 mol)、グアニジン塩酸塩 23.0 g (純度 99.9%、0.24 mol) を投入した。次に製造例 2 の混合物 42.4 g (純度 86.4%、0.20 mol) を徐々に加えた後、槽内を 65℃迄加熱し、3 時間攪拌を継続した。その後液温を 15℃に保ちながら濃度 32%の水酸化ナトリウム水溶液 38.9 g を加えた。HPLC 分析による反応混合物中の 2-アミノピリミジンの生成率は 72.8%であった。

【0023】

実施例 3

2-アミノピリミジンの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、攪拌下に濃塩酸 20.8 g (濃度 35.6%、0.20 mol)、グアニジン塩酸塩 23.0 g (純度 99.9%、0.24 mol) を投入した。次に製造例 3 の混合物 41.5 g (純度 91.6%、0.20 mol) を徐々に加えた後、槽内を 65℃迄加熱し、3 時間攪拌を継続した。その後液温を 15℃に保ちながら濃度 32%の水酸化ナトリウム水溶液 40.3 g を加えた。HPLC 分析による反応混合物中の 2-アミノピリミジンの生成率は 73.3%であった。

【0024】

実施例 4

2-アミノピリミジンの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた200mlの四つ口フラスコに、攪拌下に濃塩酸20.8g（濃度35.6%、0.20mol）、グアニジン塩酸塩23.0g（純度99.9%、0.24mol）を投入した。次に製造例4の混合物46.0g（純度83.2%、0.20mol）を徐々に加えた後、槽内を65℃迄加熱し、3時間攪拌を継続した。その後液温を15℃に保ちながら濃度32%の水酸化ナトリウム水溶液40.4gを加えた。HPLC分析による反応混合物中の2-アミノピリミジンの生成率は73.6%であった。

【0025】

実施例5

1-カルボキシアミジノピラゾールの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた200mlの四つ口フラスコに、攪拌下に蒸留水50.0g及び重炭酸アミノグアニジン27.3g（純度99.8%、0.20mol）を入れた後、濃塩酸41.0g（濃度35.6%、0.40mol）を30分かけて添加した。次いで槽内を80℃迄加熱し、製造例1の混合物39.2g（純度92.6%、0.20mol）を2時間50分にわたって添加した後、更に1時間30分攪拌を継続した（HPLC分析による反応液中の目的物の生成率は96.1%）。次いで氷冷し、そのまま1夜放置した後、析出した淡黄色固体を濾過し、針状の湿固体22.6g（収率63.4%）を得た。

【0026】

実施例6

1-カルボキシアミジノピラゾールの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた200mlの四つ口フラスコに、攪拌下に蒸留水50.0g及び重炭酸アミノグアニジン27.3g（純度99.8%、0.20mol）を入れた後、濃塩酸41.0g（濃度35.6%、0.40mol）を30分かけて添加した。次いで槽内を80℃迄加熱し、製造例2の混合物42.6g（純度86.4%、0.20mol）を2時間50分にわたって添加した後、更に2時間攪拌を継続した（HPLC分析による反応液中の目的物の生成率は92.6%）。次いで氷冷し、そのまま1夜放置した後、析出した

黄色固体を濾過し、針状の湿固体 21.8 g (収率 64.7%) を得た。

【0027】

実施例 7

1-カルボキシアミジノピラゾールの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、攪拌下に蒸留水 50.0 g 及び重炭酸アミノグアニジン 27.3 g (純度 99.8%、0.20 mol) を入れた後、濃塩酸 41.0 g (濃度 35.6%、0.40 mol) を 30 分かけて添加した。次いで槽内を 80℃迄加熱し、製造例 3 の混合物 41.8 g (純度 91.6%、0.20 mol) を 2 時間 30 分にわたって添加した後、更に 2 時間攪拌を継続した (HPLC 分析による反応液中の目的物の生成率は 95.1%)。次いで水冷し、そのまま 1 夜放置した後、析出した淡黄色固体を濾過し、針状の湿固体 23.0 g (収率 64.0%) を得た。

【0028】

実施例 8

1-カルボキシアミジノピラゾールの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、攪拌下に蒸留水 50.0 g 及び重炭酸アミノグアニジン 27.3 g (純度 99.8%、0.20 mol) を入れた後、濃塩酸 41.0 g (濃度 35.6%、0.40 mol) を 30 分かけて添加した。次いで槽内を 80℃迄加熱し、製造例 4 の混合物 46.2 g (純度 83.2%、0.20 mol) を 2 時間 30 分にわたって添加した後、更に 2 時間攪拌を継続した (HPLC 分析による反応液中の目的物の生成率は 93.6%)。次いで水冷し、そのまま 1 夜放置した後、析出した淡黄色固体を濾過し、針状の湿固体 21.0 g (収率 60.7%) を得た。

【0029】

比較例 1

2-アミノピリミジンの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、攪拌下に濃塩酸 20.8 g (濃度 35.6%、0.20 mol)、グアニジン塩酸塩 23.0 g (純度 99.9%、0.24 mol) を投入した。次に 1, 1, 3

、3-テトラメトキシプロパン 33.5 g (純度 98.0%、0.20 mol) を徐々に加えた後、槽内を 65℃迄加熱し、3時間攪拌を継続した。その後液温を 15℃に保ちながら濃度 32%の水酸化ナトリウム水溶液 38.9 gを加えた。HPLC分析による反応混合物中の2-アミノピリミジンの生成率は79.4%であった。

【0030】

比較例 2

1-カルボキシアミジノピラゾールの合成

温度計、ジムロート及び攪拌装置を備えた300mlの四つ口フラスコに、攪拌下に蒸留水 75.0 g 及び重炭酸アミノグアニジン 40.9 g (純度 99.8%、0.30 mol) を入れた後、濃塩酸 61.6 g (濃度 35.6%、0.60 mol) を 45分かけて添加した。次いで槽内を 80℃迄加熱し、1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパン 50.2 g (純度 98%、0.30 mol) を 3時間 30分にわたって添加した後、更に 10分間攪拌を継続した (HPLC分析による反応液中の目的物の生成率は 97.3%)。次いで氷冷し、そのまま 1夜放置した後、析出した淡黄色固体を濾過し、針状の湿固体 37.0 g (収率 71.5%) を得た。

【0031】

以下に各物質の分析結果を記載する。

1) 1, 3, 3-トリメトキシ-1-(n-プロポキシ) プロパン

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, 200MHz)

δ (ppm); 0.94 (t, J=14.9 Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-O-), 1.62 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-O-), 1.91 (m, 2H, >CH-CH₂-CH<), 3.34 (s, 9H, CH₃-O-), 3.42 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-O-), 4.52 (m, 2H, >CH-CH₂-CH<)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS, 200MHz)

δ (ppm); 10.6 (CH₃-CH₂-CH₂-O-), 23.0 (CH₃-CH₂-CH₂-O-), 36.6 (>CH-CH₂-CH<), 52.7 (CH₃-O-), 52.8 (2C, CH₃-O-), 67.9 (CH₃-CH₂-CH₂-O-), 101.0 (CH₃-O-CH(OCH₃)-CH₂-CH<), 101.8 (CH₃-O-CH(OCH₃)-CH₂-CH<)

IR分析

特性吸収帯 / cm^{-1}	帰 属	強 度
2939	C-H(逆対称伸縮)	vs
1116	C-O(伸縮振動)	vs
1386	C-H(面内変角振動)	m
905	指紋領域	w

【0032】

2) 1, 3, 3-トリメトキシ-1-(i s o-プロポキシ) プロパン $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 200MHz)

δ (ppm); 1.15, 1.22 (d, $J=6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 1.91(m, 1H, $>\text{CH-CH}_2\text{-CH}<$), 3.31(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.33(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.34(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.86(m, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 4.62(t, $J=11.7$, 1H, $\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}<$), 4.49(t, $J=12.1$, 1H, $\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}<$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 200MHz)

δ (ppm); 22.1, 23.1 ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 37.0($>\text{CH-CH}_2\text{-CH}<$), 51.6, 52.7, 53.0($\text{CH}_3\text{-O-}$), 69.1($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 99.2($\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}<$), 101.9($\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}<$)

IR分析

特性吸収帯 / cm^{-1}	帰 属	強 度
2974	C-H(逆対称伸縮)	vs
1113	C-O(伸縮振動)	vs
1383	C-H(面内変角振動)	m
905	指紋領域	w

【0033】

3) 1, 3, 3-トリエトキシ-1-(n-プロポキシ) プロパン $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 200MHz)

δ (ppm); 0.93(t, $J=14.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1.20(t, $J=14.3$ Hz, 9H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1.61(m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 1.96(m, 2H, $>\text{CH-CH}_2\text{-CH}<$)

), 3.54(m, 6H, CH₃-CH₂-O-), 3.66(m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-O-), 4.62(m, 2H, >C
H-CH₂-CH<)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS, 200MHz)

δ (ppm); 10.7(CH₃-CH₂-CH₂-O-), 15.4(CH₃-CH₂-O-), 23.2(CH₃-CH₂-CH₂-
O-), 38.2(>CH-CH₂-CH<), 61.3(CH₃-CH₂-O-), 67.6(CH₃-CH₂-CH₂-O-), 100.3
(>CH-CH₂-CH<)

IR分析

特性吸収帯 / cm ⁻¹	帰 属	強 度
2976	C-H(逆対称伸縮)	vs
1116	C-O(伸縮振動)	vs
1376	C-H(面内変角振動)	m
590	指紋領域	w

【0034】

4) 1, 3, 3-トリエトキシ-1-(i s o-プロポキシ) プロパン

¹H-NMR(CDCl₃, TMS, 200MHz)

δ (ppm); 1.16, 1.22(m, 9H, CH₃-CH₂-O-), 1.20(m, 6H, CH₃-CH(CH₃)-O-),
1.93(m, 1H, >CH-CH₂-CH<), 3.51(m, 2H, CH₃-CH₂-O-), 3.58(m, 4H, CH₃-
CH₂-O-), 3.87(m, 1H, CH₃-CH(CH₃)-O-), 4.64(t, J=11.7Hz, 2H, >CH-CH₂-CH
<)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS, 200MHz)

δ (ppm); 15.4(CH₃-CH₂-O-), 22.3, 23.3(CH₃-CH(CH₃)-O-), 38.9(CH₃-CH
(CH₃)-O-), 60.2, 61.2, 61.5(CH₃-CH₂-O-), 68.7(CH₃-CH(CH₃)-O-), 98.8(CH₃-
CH₂-O-CH(OCH₂CH₃)-CH₂-CH<), 100.4(CH₃-CH₂-O-CH(OCH₂CH₃)-CH₂-CH<)

IR分析

特性吸収帯 / cm ⁻¹	帰 属	強 度
2975	C-H(逆対称伸縮)	vs
1114	C-O(伸縮振動)	vs
1380	C-H(面内変角振動)	m

592

指紋領域

w

【0035】

5) 1, 3, 3-トリメトキシ-1-(sec-ブトキシ) プロパン $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 200MHz)

δ (ppm); 0.91(m, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 1.11(d, $J=6.34\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 1.20(m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 1.52(m, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 1.92(m, 2H, $>\text{CH-CH}_2\text{-CH}<$), 3.31(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.33(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.34(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 4.5(m, 1H, $\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}<$), 4.6(m, 1H, $\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}<$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 200MHz)

δ (ppm); 10.1, 9.6($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 19.4, 20.4($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 29.3, 30.1($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 36.1, 37.1($>\text{CH-CH}_2\text{-CH}<$), 51.8($\text{CH}_3\text{-O-}$), 52.8($\text{CH}_3\text{-O-}$), 53.1($\text{CH}_3\text{-O-}$), 73.9, 74.9($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$), 98.9($\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}<$), 100.2, 101.8($\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}<$)

IR分析

特性吸収帯 / cm^{-1}

帰属

強度

2955

C-H(逆対称伸縮)

vs

1117

C-O(伸縮振動)

vs

1387

C-H(面内変角振動)

m

907

指紋領域

w

【0036】

【発明の効果】

本発明のテトラアルコキシプロパン誘導体の製造方法は、医農薬中間体であるピラゾール誘導体やピリミジン誘導体の骨格形成剤として有用なテトラアルコキシプロパンを工業的規模で容易に製造することができるビニルエーテルを用いて製造する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 医農薬中間体であるピラゾール誘導体やピリミジン誘導体の原料などに用いられる高反応性を有する骨格形成剤としても有用なテトラアルコキシプロパン、特に1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンの合成原料であるメチルビニルエーテルはガス状であり、工業的な製造に使用することは困難であった。

【解決手段】 ガス状のメチルビニルエーテルを用いることなく、医農薬中間体であるピラゾール誘導体やピリミジン誘導体の骨格形成剤として有用なテトラアルコキシプロパンを工業的規模で容易に製造することができるビニルエーテルを用いて製造する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 5 4 9 1	
受付番号	5 0 3 0 0 4 9 3 2 7 7	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 7 日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 3月26日

次頁無

特願 2003-085491

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004592]

1. 変更年月日

1999年 8月 4日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区港南2丁目11番19号

氏名

日本カーバイド工業株式会社